

(12) NACH DEM VERFAHREN ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



10/525880



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. März 2004 (25.03.2004)

PCT

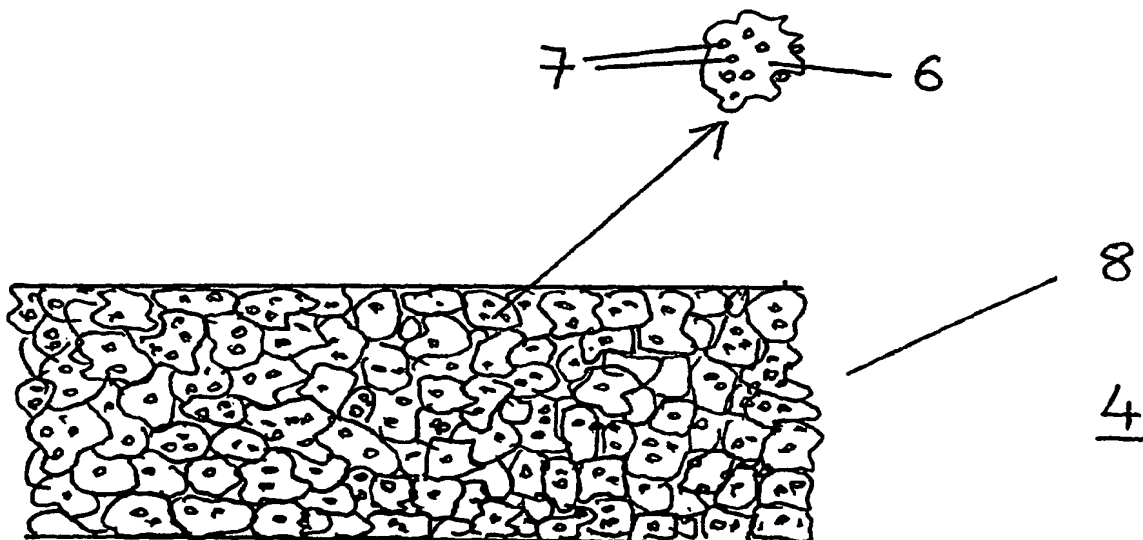
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/024621 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01B 3/40, H01M 8/06, C01B 3/32, B01J 23/755, 23/76, 23/80, 23/82, 23/835, 23/889, 35/00, 37/02, 19/08, 12/00, 37/03
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009210
- (22) Internationales Anmeldedatum: 20. August 2003 (20.08.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 38 912.8 24. August 2002 (24.08.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MTU CFC SOLUTIONS GMBH [DE/DE]; Ludwig-Bölkow-Allee, Geb. 6.1, 85521 Ottobrunn (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BEDNARZ, Marc [DE/DE]; Walleitnerweg 18, 82 24 Taufkirchen (DE). STEINFORT, Marc [DE/DE]; Lindenstrasse 23, 85736 Ismaning (DE).
- (74) Anwalt: WINTER, Josef; MTU CFC Solutions GmbH, c/o MTU Friedrichshafen GmbH, Abt. ZJ-P, 88040 Friedrichshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): CA, JP, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ELECTRONICALLY CONDUCTIVE REFORMER CATALYST FOR A FUEL CELL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: ELEKTRONISCH LEITENDER REFORMIERKATALYSATOR FÜR EINE BRENNSTOFFZELLE UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES SOLCHEN



(57) Abstract: The invention relates to an electronically conductive reformer catalyst for a fuel cell, in particular a molten carbonate fuel cell, containing particles of a water-adsorbent substrate material (6) and particles of a catalyst material (7) located on said substrate material (6). According to the invention, the substrate material (6) itself is electronically conductive. The specific conductivity of the reformer catalyst (4) preferably exceeds 1 S/cm under operating conditions.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/024621 A1



— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Es wird ein elektronisch leitender Reformierkatalysator für eine Brennstoffzelle, insbesondere für eine Schmelzkarbonat= brennstoffzelle, enthaltend Teilchen eines wasseradsorbierenden Substratmaterials (6) und Teilchen eines auf dem Substratmaterial (6) befindlichen Katalysatormaterials (7) beschrieben. Erfindungsgemäss ist das Substratmaterial (6) selbst elektronisch leitend. Vorzugsweise überschreitet die spezifische Leitfähigkeit des Reformierkatalysators (4) unter Betriebsbedingungen 1 S/cm.

Elektronisch leitender Reformierkatalysator für eine Brennstoffzelle und Verfahren zur Herstellung eines solchen

5 Die Erfindung betrifft einen elektronisch leitenden Reformierkatalysator für eine Brennstoffzelle, insbesondere für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, der Teilchen eines was-
seradsorbierenden Substratmaterials und Teilchen eines auf
dem Substratmaterial befindlichen Katalysatormaterials ent-
10 hält.

Bei Brennstoffzellen, insbesondere bei Schmelzkarbonatbrennstoffzellen werden vorzugsweise in die Anodenhalbzelle eingebaute Katalysatoren zur internen Reformierung des Brenngases
15 verwendet. Dabei sind die Katalysatoren in Form von flächenartig ausgedehnten Gebilden zwischen einer benachbarte Brennstoffzellen trennenden Bipolarplatte und einem die Anode elektrisch kontaktierenden Anodenstromkollektor untergebracht.
Das bedeutet, dass der Katalysator die beiden genannten Komponenten der Brennstoffzelle über seine gesamte Fläche elektronisch leitend verbinden muss.
20

Bisher bekannte interne Reformierkatalysatoren dieser Art bestehen allgemein aus einer elektronisch leitenden Trägerstruktur, welche diese elektrische Verbindung herzustellen in
25 der Lage ist, und dem auf eine Vielzahl von Teilchen oder Partikel verteilten Katalysatormaterial, welches in der Trä-

gerstruktur untergebracht ist. So ist beispielsweise aus der WO 97/49138 eine Katalysatorbaugruppe zur internen Reformierung in einer Brennstoffzelle bekannt, die einen aus einem elektrisch leitenden, metallischen Material hergestellten

5 Stromkollektor mit voneinander beabstandeten hervorstehenden Bereichen und ein in Form von makroskopischen Teilchen bestehendes und zwischen den hervorstehenden Bereichen verteiltes Katalysatormaterial enthält. Der Stromkollektor bildet über seine vorstehenden Bereiche eine elektronisch leitfähige Ver-

10 bindung zwischen dem Bipolarblech und der Anode der Brennstoffzelle. Aus der US 4,618,543 ist ein Reformierkatalysator zur internen Reformierung in einer Brennstoffzelle bekannt, bei dem ein in mikroskopischen Teilchen vorliegendes Katalysatormaterial in den Hohlräumen einer porösen metallischen

15 Masse untergebracht ist. Die poröse metallische Masse bildet eine elektronisch leitfähige Verbindung zwischen dem Bipolarblech und der Anode der Brennstoffzelle. Aus dem japanischen Patent Abstract 61260555 A ist ein Katalysator zur internen Reformierung in einer Brennstoffzelle bekannt, bei dem

20 eine Katalysatorschicht auf einer Seite einer leitenden porösen Platte vorgesehen ist, welche auf ihrer anderen Seite eine durch ein poröses Metall gebildete Elektroden-schicht trägt und bei der sich zwischen der Katalysatorschicht und der leitenden porösen Platte eine als Strömungsweg für das Brenngas

25 dienende poröse Abstandsschicht befindet. Schließlich ist aus dem japanischen Patent Abstract 62139273 A eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle bekannt, bei der ein metallisches Netz oder eine metallische poröse Platte ein Kernmaterial eines Reformierkatalysators bildet.

30

Die Aufgabe der Erfindung ist es einen elektronisch leitenden Reformierkatalysator für eine Brennstoffzelle, insbesondere für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle zu schaffen, der mit geringem Aufwand und kostengünstig herstellbar ist.

Diese Aufgabe wird durch den im Anspruch 1 angegebenen elektronisch leitenden Reformierkatalysator gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen desselben sind in den Unteransprüchen angegeben.

5

Weiterhin soll durch die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines solchen elektronisch leitenden Reformierkatalysators geschaffen werden.

- 10 Das Verfahren ist im Anspruch 15 angegeben. Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in den Unteransprüchen angegeben.

- 15 Schließlich soll eine Brennstoffzelle, insbesondere eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle mit einem elektronisch leitenden Reformierkatalysators, der mit geringem Aufwand und kostengünstig darstellbar ist, geschaffen werden.

- 20 Durch die Erfindung wird ein elektronisch leitender Reformierkatalysator für eine Brennstoffzelle, insbesondere für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, geschaffen. Der Reformierkatalysator enthält Teilchen eines wasseradsorbierenden Substratmaterials und Teilchen eines auf dem Substratmaterial befindlichen Katalysatormaterials. Erfindungsgemäß ist dass
25 das Substratmaterial selbst elektronisch leitend.

- Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Reformierkatalysators ist es, dass der Bedarf an Material für den Anodenstromkollektor wesentlich vermindert werden kann. Ein weiterer Vorteil ist die einfach und kostengünstige Herstellbarkeit des Reformierkatalysators.
30

Vorzugsweise überschreitet die die spezifische Leitfähigkeit des Reformierkatalysators unter Betriebsbedingungen 1 S/cm.

Vorzugsweise ist das Substratmaterial durch ein elektronisch leitfähiges Metalloxid gebildet.

5 Gemäß bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Reformierkatalysators ist das Substratmaterial durch eines oder mehrere aus der Gruppe enthaltend ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 , LiFeO_2 , Mn_2O_3 , SnO_2 gebildet.

10 Gemäß einer alternativen Ausführungsform kann das Substratmaterial durch ein mit Fremdionen dotiertes wasseradsorbierendes Material gebildet sein.

Hierbei kann das Substratmaterial durch eines oder mehrere aus der Gruppe enthaltend aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO),
15 indiumdotiertes Zinnoxid (ITO) oder antimondotiertes Zinnoxid (ATO) gebildet sein.

Vorzugsweise ist das Katalysatormaterial durch Nickel gebil-
20 det.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Teilchen des Katalysatormaterials in Form von kleinen Inseln auf dem Substratmaterial vorhanden.

25 Vorzugsweise liegt hierbei die Größe der Inseln des Katalysatormaterials im Bereich einiger Nanometer.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Katalysator in Form einer Schicht hergestellt.

30

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform hiervon ist der Katalysator in Form eines folienartigen Flächenmaterials hergestellt.

Gemäß einer anderen vorteilhaften Ausführungsform hiervon ist der Katalysator in Form einer auf eine Komponente der Brennstoffzelle aufgetragenen Beschichtung hergestellt.

- 5 Hierbei kann die den Katalysator bildende Beschichtung insbesondere auf einen Stromkollektor der Brennstoffzelle aufgebracht sein.

- 10 Gemäß einer Alternative kann die den Katalysator bildende Beschichtung auf ein Bipolarblech der Brennstoffzelle aufgebracht sein.

- 15 Weiterhin wird durch die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines elektronisch leitenden Reformierkatalysators der vorstehenden genannten Art geschaffen. Erfindungsgemäß wird ein Schlicker oder eine Paste aus dem das Katalysatormaterial tragenden Substratmaterial hergestellt, der Schlicker oder die Paste zu einer Schicht geformt, und die Schicht gesintert.

- 20 Vorzugsweise kann die Formgebung der Schicht durch Foliengießen, Tauchen, Sprühen, Walzen oder Rakeln erfolgen.

- 25 Gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Sintern der Schicht in einem eigenen Verfahrensschritt während des Herstellungsprozesses außerhalb der Brennstoffzelle erfolgen.

- 30 Gemäß einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Sintern der Schicht in situ beim Anfahren der Brennstoffzelle bei bereits eingebautem Katalysator erfolgen.

Schließlich wird durch die Erfindung eine Brennstoffzelle, insbesondere eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle mit einem Reformierkatalysator der oben angegebenen Art geschaffen.

- 5 Im folgenden werden Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand der Figur erläutert. Es zeigt:

Figur 1 eine schematisierte perspektivische Explosionsansicht der Halbzelle einer Schmelzkarbonatbrennstoffzelle gemäß ei-
10 nem Ausführungsbeispiel der Erfindung; und

Figur 2 eine stark vergrößerte und stark schematisierte Schnittdarstellung durch einen Reformierkatalysator gemäß ei-
nem Ausführungsbeispiel der Erfindung.

15

Bei der in Figur 1 dargestellten Halbzelle einer Schmelzkarbonatbrennstoffzelle ist eine Elektrode 1 (Anode) auf einer Seite einer Elektrolytmatrix 2 vorgesehen. An der Rückseite der Elektrode 1 befindet sich ein Stromkollektor 3, der durch
20 einen leitfähigen Schaum oder durch eine Streckmetallstruktur gebildet sein kann und in der Figur 1 stark schematisiert dargestellt ist. Wiederum an der Rückseite des Stromkollektors 3 ist eine Katalysatorschicht 4 vorgesehen, die einen Reformierkatalysator zur internen Reformierung des der Halbzelle
25 zugeführten Brenngases bildet. Ein an der Rückseite des Katalysators 4 vorgesehenes Bipolarblech 5 bildet die Trennung und elektrische Kontaktierung der dargestellten (anodenseitigen) Halbzelle gegen eine nicht dargestellte (kathodenseitige) Halbzelle einer weiteren Brennstoffzelle, wie sie
30 typischerweise in großer Anzahl in einem Brennstoffzellenstapel vorgesehen sind.

Die stark vergrößerte und stark schematisierte Schnittansicht der Figur 2 zeigt, das der Reformierkatalysator 4 eine

Schicht 8 enthält, die aus Teilchen eines Substratmaterials 6 gebildet ist, auf welchem sich Teilchen eines Katalysatormaterials 7 befinden. Das Substratmaterial 6 ist gut wasseradsorbierend und ist elektronisch leitend. Die spezifische
5 Leitfähigkeit des gesamten Reformierkatalysators 4 soll unter Betriebsbedingungen 1 S/cm überschreiten.

Das Substratmaterial 6 ist durch ein elektronisch leitfähiges Metalloxid gebildet, beispielsweise durch eines oder mehrere
10 aus der Gruppe enthaltend ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 , LiFeO_2 , Mn_2O_3 , SnO_2 .

Alternativ kann das Substratmaterial 6 durch ein mit Fremdi-
onen dotiertes wasseradsorbierendes Material gebildet sein,
15 beispielsweise durch eines oder mehrere aus der Gruppe enthaltend aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO), indiumdotiertes Zinnoxid (ITO) oder antimon-dotiertes Zinnoxid (ATO).

Das Katalysatormaterial 7 ist durch Nickel gebildet, wobei
20 die Teilchen des Katalysatormaterials 7 in Form von kleinen Inselchen auf dem Substratmaterial 6 vorhanden sind. Die Größe der Inselchen des Katalysatormaterials 7 liegt im Bereich einiger Nanometer.

25 Die Herstellung des Reformierkatalysators 4 erfolgt vorzugsweise dadurch, dass ein Schlicker oder eine Paste aus dem das Katalysatormaterial 7 tragenden Substratmaterial 6 gebildet wird, dass der Schlicker oder die Paste zu einer Schicht 8 geformt wird, und dass die Schicht 8 gesintert wird, um einen
30 Verbund zu bilden. Die Formgebung der Schicht 8 kann durch Foliengießen, Tauchen, Sprühen, Walzen oder Rakeln erfolgen. Das Sintern der Schicht 8 kann in einem eigenen Verfahrensschritt während des Herstellungsprozesses außerhalb der Brennstoffzelle erfolgen oder das Sintern der Schicht 8 kann

in situ beim Anfahren der Brennstoffzelle bei bereits eingebautem Katalysator 4 erfolgen.

Bei den dargestellten Ausführungsbeispielen wird der Katalysator 4 in Form einer Schicht 8 hergestellt. Diese Schicht 8 kann ein eigenes folienartiges Flächenmaterial bilden, oder die Schicht kann in Form einer Beschichtung auf eine Komponente der Brennstoffzelle aufgebracht werden, beispielsweise auf den Stromkollektor 3, oder das Bipolarblech 5, vergleiche
10 Figur 1.

Durch die Erfindung wird ein in hohem Maße aktiver elektronisch leitender Reformierkatalysator zur internen Reformierung in einer Brennstoffzelle, insbesondere einer Schmelzkarbonatbrennstoffzelle geschaffen.
15

20

25

30

Bezugszeichenliste

| | |
|----|----------------------|
| 1 | Elektrode |
| 2 | Elektrolytmatrix |
| 5 | 3 Stromkollektor |
| 4 | Reformierkatalysator |
| 5 | Bipolarblech |
| 6 | Substratmaterial |
| 7 | Katalysatormaterial |
| 10 | 8 Schicht |

15

20

25

30

Patentansprüche

- 5 1. Elektronisch leitender Reformierkatalysator für eine Brennstoffzelle, insbesondere für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, enthaltend Teilchen eines wasseradsorbierenden Substratmaterials (6) und Teilchen eines auf dem Substratmaterial (6) befindlichen Katalysatormaterials (7), dadurch gekennzeichnet, dass das Substratmaterial (6) selbst elektro-
- 10 nisch leitend ist.
2. Reformierkatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die spezifische Leitfähigkeit des Reformierkatalysators (4) unter Betriebsbedingungen 1 S/cm überschreitet.
- 15 3. Reformierkatalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Substratmaterial (6) durch ein elektronisch leitfähiges Metalloxid gebildet ist.
- 20 4. Reformierkatalysator nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Substratmaterial (6) durch eines oder mehrere aus der Gruppe enthaltend ZnO, TiO₂, Fe₂O₃, LiFeO₂, Mn₂O₃, SnO₂ gebildet ist.
- 25 5. Reformierkatalysator nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Substratmaterial (6) durch ein mit

Fremdionen dotiertes wasseradsorbierendes Material gebildet ist.

5 6. Reformierkatalysator nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Substratmaterial (6) durch eines oder mehrere aus der Gruppe enthaltend aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO), indiumdotiertes Zinnoxid (ITO) oder antimondotiertes Zinnoxid (ATO) gebildet ist.

10 7. Reformierkatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Katalysatormaterial (7) durch Nickel gebildet ist.

15 8. Reformierkatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen des Katalysatormaterials (7) in Form von kleinen Inselchen auf dem Substratmaterial (6) vorhanden sind.

20 9. Reformierkatalysator nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Inselchen des Katalysatormaterials (7) im Bereich einiger Nanometer liegt.

25 10. Reformierkatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator (4) in Form einer Schicht (8) hergestellt ist.

11. Reformierkatalysator nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator (4) in Form eines folienartigen Flächenmaterials hergestellt ist.

30

12. Reformierkatalysator nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator (4) in Form einer auf eine Komponente der Brennstoffzelle aufgetragenen Beschichtung hergestellt ist.

13. Reformierkatalysator nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die den Katalysator (4) bildende Beschichtung auf einen Stromkollektor (3) der Brennstoffzelle aufgebracht ist.

5

14. Reformierkatalysator nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die den Katalysator (4) bildende Beschichtung auf ein Bipolarblech (5) der Brennstoffzelle aufgebracht ist.

10 15. Verfahren zur Herstellung eines elektronisch leitenden Reformierkatalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass ein Schlicker oder eine Paste aus dem das Katalysatormaterial (7) tragenden Substratmaterial (6) hergestellt wird, dass der Schlicker oder die Paste zu
15 einer Schicht (8) geformt wird, und dass die Schicht (8) gesintert wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Formgebung der Schicht (8) durch Foliengießen, Tauchen,
20 Sprühen, Walzen oder Rakeln erfolgt.

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Sintern der Schicht (8) in einem eigenen Verfahrensschritt während des Herstellungsprozesses außerhalb
25 der Brennstoffzelle erfolgt.

18. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Sintern der Schicht (8) in situ beim Anfahren der Brennstoffzelle bei bereits eingebautem Katalysator (4)
30 erfolgt.

19. Brennstoffzelle, insbesondere Schmelzkarbonatbrennstoffzelle mit einem Reformierkatalysator (4) nach einem der Ansprüche 1 bis 18.

Bipolarblech 5

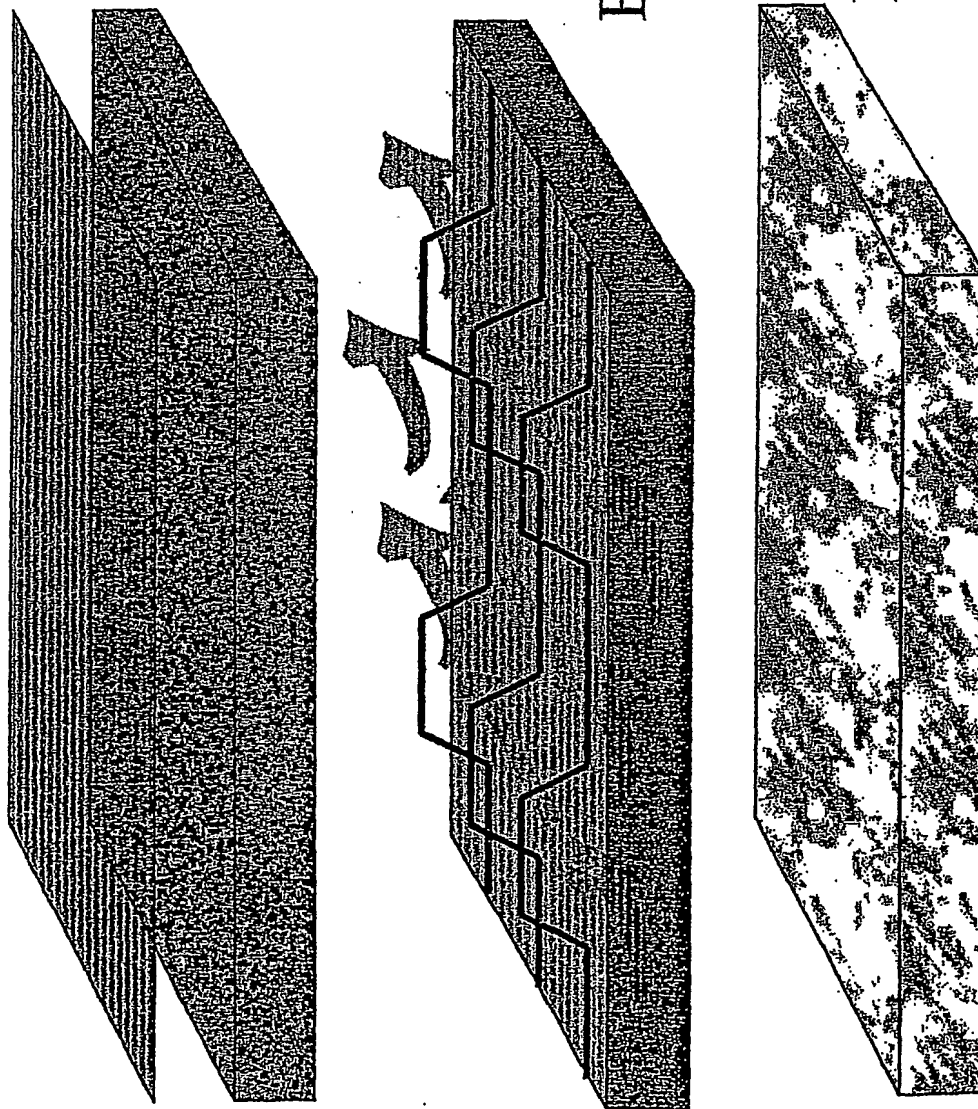
Katalysatorschicht 4

Stromkollektor 3

Elektrode 1

Matrix 2

Fig. 1



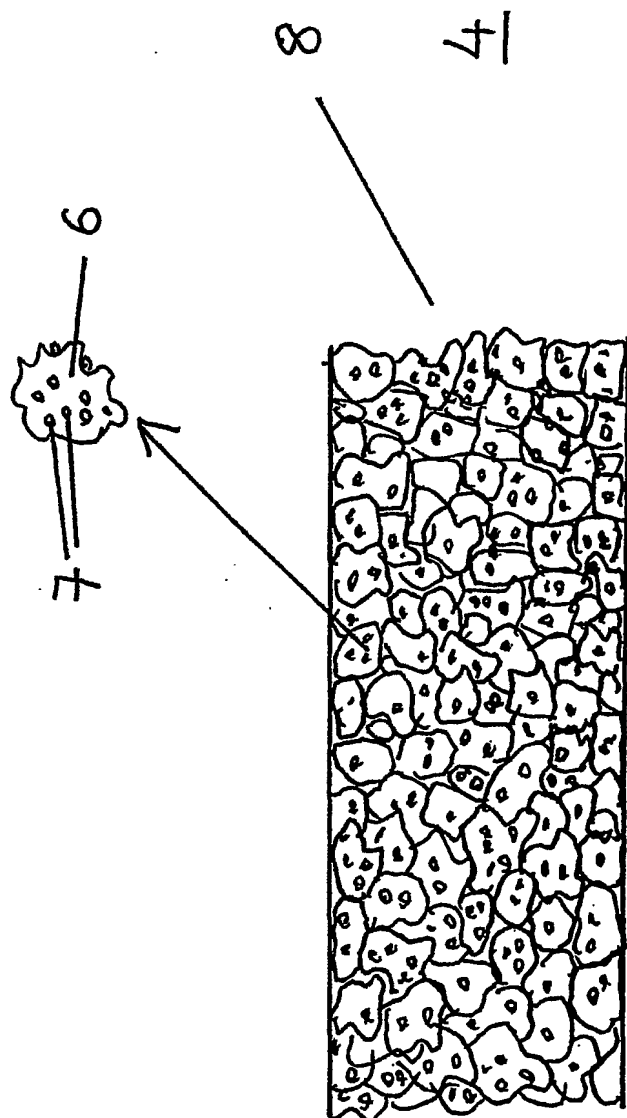


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/09210

| | | |
|--|--|-----------------------|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C01B3/40 H01M8/06 C01B3/32 B01J23/755 B01J23/76 B01J23/80 B01J23/82 B01J23/835 B01J23/889 B01J35/00 B01J37/02 B01J19/08 B01J12/00 B01J37/03 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C01B H01M B01J | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, API Data, PAJ, WPI Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | J. M. HERRMANN: "Electronic effects in strong metal-support interactions on titania deposited metal catalysts" JOURNAL OF CATALYSIS., vol. 89, 1984, pages 404-412, XP002267125 USACADEMIC PRESS, DULUTH, MN. page 404 - page 406 ----- | 1-4,7-10 |
| X | US 4 115 628 A (BONNEMAY MAURICE ET AL) 19 September 1978 (1978-09-19) | 1,2, |
| Y | claims 1-7,14-20; example 2 ----- | 7-14,19 15-18 |
| Y | US 5 935 643 A (KIM CHANG-SOO ET AL) 10 August 1999 (1999-08-10) the whole document ----- | 15-18 |
| -/-- | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| * Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*G* document member of the same patent family</p> </div> </div> | | |
| Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">16 January 2004</div> | Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">28/01/2004</div> | |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Van der Poel, W</div> | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/09210

G.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | US 4 983 261 A (SCHUELER CLAUS ET AL) 8 January 1991 (1991-01-08) claims 1,2 ----- | 1-6,8,9 |
| X | JP 2002 210365 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 30 July 2002 (2002-07-30) the whole document ----- | 1-3,7,8 |
| P, X | & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 11, 6 November 2002 (2002-11-06) & JP 2002 210365 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP), 30 July 2002 (2002-07-30) abstract ----- | 1-3,7,8 |
| X | DE 40 40 835 A (INTEVEP SA) 1 August 1991 (1991-08-01) claims 1-14 ----- | 1-3, 11-14,19 |
| A | US 4 603 060 A (MITSUDA KENRO ET AL) 29 July 1986 (1986-07-29) the whole document ----- | 15-18 |
| A | DE 197 57 550 A (MOTOREN TURBINEN UNION) 1 July 1999 (1999-07-01) claims ----- | 1,11-14, 19 |
| A | US 4 618 543 A (MATSUMURA MITSUIE ET AL) 21 October 1986 (1986-10-21) cited in the application the whole document ----- | 1,19 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 26, 1 July 2002 (2002-07-01) & JP 2001 253711 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 18 September 2001 (2001-09-18) abstract ----- | 1,4,6 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/09210

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|--|--|
| US 4115628 | A | 19-09-1978 | FR 2297079 A1 BE 837444 A1 CA 1069171 A1 DE 2600213 A1 GB 1529924 A JP 51095254 A NL 7600167 A | 06-08-1976 09-07-1976 31-12-1979 15-07-1976 25-10-1978 20-08-1976 13-07-1976 |
| US 5935643 | A | 10-08-1999 | KR 201572 B1 JP 10302807 A | 15-06-1999 13-11-1998 |
| US 4983261 | A | 08-01-1991 | DE 3900571 A1 JP 2229548 A | 19-07-1990 12-09-1990 |
| JP 2002210365 | A | 30-07-2002 | NONE | |
| DE 4040835 | A | 01-08-1991 | JP 6065773 A US 5051156 A CA 2026554 A1 DE 4040835 A1 GB 2261384 A | 08-03-1994 24-09-1991 01-08-1991 01-08-1991 19-05-1993 |
| US 4603060 | A | 29-07-1986 | JP 1775764 C JP 4061463 B JP 60151968 A | 28-07-1993 30-09-1992 10-08-1985 |
| DE 19757550 | A | 01-07-1999 | DE 19757550 A1 | 01-07-1999 |
| US 4618543 | A | 21-10-1986 | JP 61024170 A | 01-02-1986 |
| JP 2001253711 | A | 18-09-2001 | NONE | |

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09210

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01B3/40 H01M8/06 C01B3/32 B01J23/755 B01J23/76
 B01J23/80 B01J23/82 B01J23/835 B01J23/889 B01J35/00
 B01J37/02 B01J19/08 B01J12/00 B01J37/03

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B H01M B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, API Data, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | J. M. HERRMANN: "Electronic effects in strong metal-support interactions on titania deposited metal catalysts" JOURNAL OF CATALYSIS., Bd. 89, 1984, Seiten 404-412, XP002267125 USACADEMIC PRESS, DULUTH, MN. Seite 404 - Seite 406 ----- | 1-4,7-10 |
| X | US 4 115 628 A (BONNEMAY MAURICE ET AL) 19. September 1978 (1978-09-19) | 1,2, 7-14,19 |
| Y | Ansprüche 1-7,14-20; Beispiel 2 ----- | 15-18 |
| Y | US 5 935 643 A (KIM CHANG-SOO ET AL) 10. August 1999 (1999-08-10) das ganze Dokument ----- | 15-18 |
| | -/-- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Januar 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/01/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van der Poel, W

INTERNATIONAL RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09210

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | US 4 983 261 A (SCHUELER CLAUS ET AL) 8. Januar 1991 (1991-01-08) Ansprüche 1,2 | 1-6,8,9 |
| X | JP 2002 210365 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 30. Juli 2002 (2002-07-30) das ganze Dokument | 1-3,7,8 |
| P,X | & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2002, Nr. 11, 6. November 2002 (2002-11-06) & JP 2002 210365 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP), 30. Juli 2002 (2002-07-30) Zusammenfassung | 1-3,7,8 |
| X | DE 40 40 835 A (INTEVEP SA) 1. August 1991 (1991-08-01) Ansprüche 1-14 | 1-3, 11-14,19 |
| A | US 4 603 060 A (MITSUDA KENRO ET AL) 29. Juli 1986 (1986-07-29) das ganze Dokument | 15-18 |
| A | DE 197 57 550 A (MOTOREN TURBINEN UNION) 1. Juli 1999 (1999-07-01) Ansprüche | 1,11-14, 19 |
| A | US 4 618 543 A (MATSUMURA MITSUIE ET AL) 21. Oktober 1986 (1986-10-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument | 1,19 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2000, Nr. 26, 1. Juli 2002 (2002-07-01) & JP 2001 253711 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 18. September 2001 (2001-09-18) Zusammenfassung | 1,4,6 |

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09210

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 4115628 | A | 19-09-1978 | FR 2297079 A1 06-08-1976 |
| | | BE 837444 A1 09-07-1976 | |
| | | CA 1069171 A1 31-12-1979 | |
| | | DE 2600213 A1 15-07-1976 | |
| | | GB 1529924 A 25-10-1978 | |
| | | JP 51095254 A 20-08-1976 | |
| | | NL 7600167 A 13-07-1976 | |
| US 5935643 | A | 10-08-1999 | KR 201572 B1 15-06-1999 |
| | | JP 10302807 A 13-11-1998 | |
| US 4983261 | A | 08-01-1991 | DE 3900571 A1 19-07-1990 |
| | | JP 2229548 A 12-09-1990 | |
| JP 2002210365 | A | 30-07-2002 | KEINE |
| DE 4040835 | A | 01-08-1991 | JP 6065773 A 08-03-1994 |
| | | US 5051156 A 24-09-1991 | |
| | | CA 2026554 A1 01-08-1991 | |
| | | DE 4040835 A1 01-08-1991 | |
| | | GB 2261384 A 19-05-1993 | |
| US 4603060 | A | 29-07-1986 | JP 1775764 C 28-07-1993 |
| | | JP 4061463 B 30-09-1992 | |
| | | JP 60151968 A 10-08-1985 | |
| DE 19757550 | A | 01-07-1999 | DE 19757550 A1 01-07-1999 |
| US 4618543 | A | 21-10-1986 | JP 61024170 A 01-02-1986 |
| JP 2001253711 | A | 18-09-2001 | KEINE |